

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-168920

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl. H01L 21/302  
 C23F 1/00  
 C23F 1/00  
 C23F 4/00

(21)Application number : 04-319922

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.1992

(72)Inventor : MABUCHI HIROTSUGU  
 KOMACHI KYOICHI

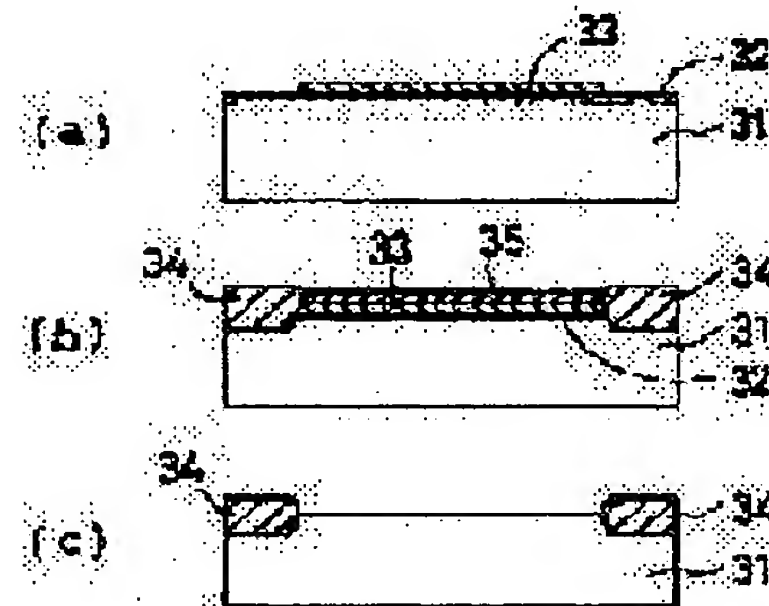
## (54) REMOVAL OF THIN FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To etch away a thin film only selectively, rapidly and uniformly without giving damage to a base film even if a dry treatment is performed by a method wherein a natural oxide film on the surface of the thin film is removed as a pretreatment for removing the thin film, such as a polycrystalline silicon thin film and a silicon nitride thin film, formed on a substrate.

CONSTITUTION: The pressure in a reaction chamber is set using prescribed reaction gas and a thin film 33 is etched with a microwave power. As a result, the etching rate within the surface of a substrate 31 is made uniform and the selection ratio of the film 33 to a base film 32 is a value of 150 or more.

Accordingly, it becomes possible to remove rapidly a natural oxide film 35 on the surface of the film 33. Thereby, even if a dry treatment is performed, damage does not inflict on the base film 32 because the selection ratio of the film 33 to the film 32 can be made high and the removal of the thin film can cope with the miniaturization of an element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.06.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平6-168920

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 6 月 14 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
H01L 21/302	N 9277-4M	
	B 9277-4M	
C23F 1/00	101 8414-4K	
	103 8414-4K	
4/00	D 8414-4K	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

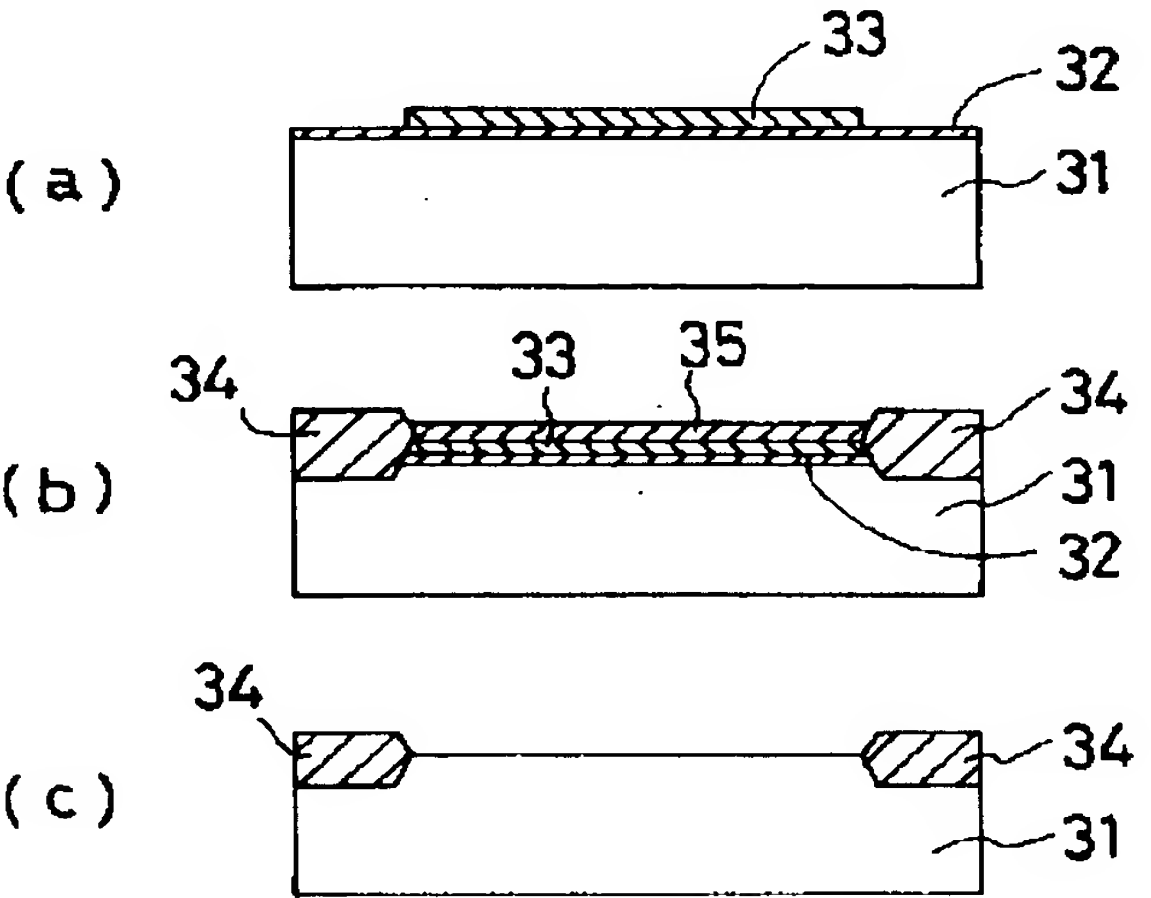
(21) 出願番号	特願平4-319922	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 11 月 30 日	(72) 発明者	馬淵 博嗣 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	小町 恭一 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 井内 龍二

(54) 【発明の名称】 薄膜の除去方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 基板 3 1 上に形成された多結晶シリコンや窒化珪素等の薄膜 3 3 を除去する薄膜の除去方法において、前処理として薄膜 3 3 表面の自然酸化膜 3 5 を除去しておく薄膜の除去方法。

【効果】 前処理を行なった後にマイクロ波プラズマ処理装置を用いたドライ処理を行なえば、基板 3 1 上に形成された薄膜 3 3 を速く、かつ面内均一性よくエッチング除去することができ、したがって基板 3 1 の大口径化に対応することができる。また S i O <sub>2</sub> 下地膜 3 2 に対する薄膜 3 3 の選択比を高くすることができ、かつ下地膜 3 2 にダメージを与えず、素子の微細化に対応することができ、またスループットの向上を図ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に形成された多結晶シリコンや窒化珪素等の薄膜を除去する薄膜の除去方法において、前処理として前記薄膜表面の自然酸化膜を除去しておくことを特徴とする薄膜の除去方法。

【請求項 2】 マイクロ波発振器と、マイクロ波を伝送する導波管と、該導波管に接続された誘電体線路と、該誘電体線路に対向配置されるマイクロ波導入窓を有する反応器と、該反応器内に設けられた試料保持部とを備えたマイクロ波プラズマ処理装置を用いることを特徴とする請求項 1 記載の薄膜の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は薄膜の除去方法に関し、より詳細には特に L S I の製造工程における素子分離工程においてマスクとして形成された薄膜を除去するのに有効な薄膜の除去方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 図 2 は L S I の代表的な素子分離技術である L O C O S ( L O C a l i z e d O x i d a t i o n o f S i l i c o n ) のプロセスを示した概略断面図であり、図中 3 1 はシリコン基板（以下、基板と記す）を示している。L O C O S では、まず基板 3 1 表面に熱酸化により S i O<sub>2</sub> 下地膜 3 2 を形成し、次にデバイスが形成される領域の下地膜 3 2 上に窒化ケイ素 ( S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> ) 薄膜 3 3 を形成し ( a ) 、さらに熱酸化によって S i O<sub>2</sub> 膜 3 4 を形成する ( b ) 。この際、耐酸化性が強い窒化ケイ素薄膜 3 3 上には薄い S i O<sub>2</sub> 自然酸化膜 3 5 が形成される。この後、自然酸化膜 3 5 と窒化ケイ素薄膜 3 3 とをエッチング除去することにより、素子形成領域を分離している ( c ) 。

【 0 0 0 3 】 また図示していないが、製法によっては

( a ) 工程において基板 3 1 表面に窒化ケイ素薄膜 3 3 を形成する際、同時に基板 3 1 裏面にも窒化ケイ素薄膜が形成され、かつ ( b ) 工程においてこの窒化ケイ素薄膜上に自然酸化膜が形成される場合があり、この場合は ( c ) 工程において基板 3 1 裏面に形成された前記窒化ケイ素薄膜及び前記自然酸化膜もエッチング除去している。

【 0 0 0 4 】 このように L S I の製造においては、素子形成領域を分離するための工程においてマスクとして基板 3 1 表面に形成した窒化ケイ素薄膜 3 3 、あるいは基板 3 1 裏面に付随的に形成された窒化ケイ素薄膜等をエッチング除去する必要がある、この除去に多くの作業時間と工程とを要している。

【 0 0 0 5 】 また L S I の製造には、基板上に絶縁膜や配線用の金属のパターンを形成する際、レジストをコーティングしてフォトリソグラフィを行ない、基板上に所望のパターンを形成した後、レジストを除去する工程がある。近年、公害問題対策等の関連からレジスト除去は

ウェット処理に代わって酸素プラズマを用いたドライ ( アッシング ) 処理が主流になってきている。

【 0 0 0 6 】 レジストをアッシング除去する際に用いる装置としては、特開昭 6 3 - 9 9 4 8 1 号公報及び特開昭 6 2 - 5 6 0 0 号公報に開示された装置がある。図 1 はこのマイクロ波プラズマ処理装置を模式的に示した断面図であり、図中 1 0 は中空直方体形状の反応器を示している。反応器 1 0 はアルミニウム等の金属により形成され、その周囲壁は二重構造となっており、その内部には冷却水通路 1 1 が形成され、冷却水通路 1 1 に流れる冷却水は冷却水導入口 1 1 a より供給され、冷却水排出口 1 1 b から排出されるようになっている。冷却水通路 1 1 の内側にはプラズマ生成室 1 2 と反応室 1 3 とが形成されており、プラズマ生成室 1 2 と反応室 1 3 とは複数の孔 1 4 a を有する仕切り板 1 4 で仕切られている。プラズマ生成室 1 2 の上部は、マイクロ波を透過し、誘電損失が少なく、かつ耐熱性を有する石英ガラス、パイレックスガラス、アルミナ等の誘電体板を用いて形成されたマイクロ波導入窓 1 5 によって気密状態に封止されている。反応室 1 3 内部における仕切り板 1 4 と対向する箇所には試料 S を載置するための試料保持部 1 6 が配設され、反応室 1 3 の下部壁には、排気装置 ( 図示せず ) に接続された排気口 1 7 が配設され、プラズマ生成室 1 2 の一側壁には、反応器 1 0 内に所要の反応ガスを供給するためのガス供給管 1 8 が接続されている。

【 0 0 0 7 】 一方、反応器 1 0 の上方には誘電体線路 2 0 が配設されており、誘電体線路 2 0 の上部にはアルミニウム等の金属板を用いて形成された枠体 2 0 a が配設され、枠体 2 0 a 下面には誘電損失の小さいフッ素樹脂、ポリエチレンあるいはポリスチレン等を用いて形成された誘電体層 2 0 b が貼着されている。誘電体線路 2 0 には導波管 2 1 を介してマイクロ波発振器 2 2 が連結されており、マイクロ波発振器 2 2 からのマイクロ波が導波管 2 1 を介して誘電体線路 2 0 に導入されるようになっている。

【 0 0 0 8 】 このように構成されたマイクロ波プラズマ処理装置を用いて試料保持部 1 6 上に載置された試料 S 表面にアッシング処理を施す場合、まず排気口 1 7 から排気を行なってプラズマ生成室 1 2 及び反応室 1 3 内を所要の真空度に設定した後、ガス供給管 1 8 からプラズマ生成室 1 2 内に例えば O<sub>2</sub> 、 C F<sub>4</sub> の反応ガスを供給する。また冷却水を冷却水導入口 1 1 a から供給し、冷却水排出口 1 1 b から排出して冷却水通路 1 1 内に循環させ、次いで、マイクロ波発振器 2 2 においてマイクロ波を発振させ、このマイクロ波を導波管 2 1 を介して誘電体線路 2 0 に導入する。すると誘電体線路 2 0 下方に電界が形成され、形成された電界がマイクロ波導入窓 1 5 を透過してプラズマ生成室 1 2 内に供給されてプラズマを生成させる。生成されたプラズマ中の荷電粒子は仕

切り板14により捕獲され、主にラジカル等の中性粒子が孔14aを透過して反応室13内の試料S周辺に導かれ、試料S上のレジストをアッシングする。

【0009】上記した薄膜33の除去には、薬液によるウェット処理が現在のところ主として行われているが、公害問題対策等の関連から、この薄膜33の除去にも上記マイクロ波プラズマ処理装置を使用し、プラズマによってドライ処理を施す方法が検討されている。この方法は処理面積を大きくすることが可能であり、またプラズマ源とマイクロ波源との整合も安定している。またラジカル主体のエッチングであるため、酸化膜に対する選択比を高くすることも可能である。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記したマイクロ波プラズマ処理装置を用いて基板31上に形成された多結晶シリコンや窒化ケイ素等の薄膜33をエッチングする場合、ラジカル主体のエッチング特性を生かし、下地酸化膜に対する選択比の高い条件でエッチングを行なうと、薄膜33の表面には通常自然酸化膜35が形成されているため、この自然酸化膜35の除去に時間がかかるという課題があった。あるいは一旦自然酸化膜35の一部がエッチング除去されると、その部分の薄膜33が局部的に速くエッチング除去されるため、基板31面内における薄膜33のエッチング速度が不均一になるという課題があった。

【0011】本発明はこのような課題に鑑みなされたものであり、ドライ処理であっても下地膜にはダメージを与えることなく、薄膜のみを選択的に、速く、均一にエッチング除去することができ、したがって素子の微細化に対応することができ、かつ基板の大口径化に対応することができる薄膜の除去方法を提供することを目的としている。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明に係る薄膜の除去方法は、基板上に形成された多結晶シリコンや窒化珪素等の薄膜を除去する薄膜の除去方法において、前処理として前記薄膜表面の自然酸化膜を除去しておくことを特徴としている。

【0013】また上記薄膜の除去方法において、マイクロ波発振器と、マイクロ波を伝送する導波管と、該導波管に接続された誘電体線路と、該誘電体線路に対向配置されるマイクロ波導入窓を有する反応器と、該反応器内に設けられた試料保持部とを備えたマイクロ波プラズマ処理装置を用いることを特徴としている。

#### 【0014】

【作用】図1に示したマイクロ波プラズマ処理装置においては、プラズマ生成室12で生成されたプラズマ中における大部分の荷電粒子が仕切り板14でせき止められ、反応室13内の試料Sはラジカル主体の中性粒子によってエッチング処理される。したがって、試料Sに形

成された下地膜には大きなエネルギーを有する荷電粒子が作用しないことから下地膜においてダメージはほとんど発生せず、また前記下地膜は通常シリコン酸化膜等の絶縁膜であり、ラジカルによってはエッチングされ難いため、試料Sに形成された前記薄膜との選択的エッチング性に優れるという長所を有している。反面ではその結果、前記ラジカルによる前記自然酸化膜のエッチング速度は極めて遅く、また一旦、前記自然酸化膜の一部がエッチング除去されると、ラジカルによる前記薄膜のエッチング速度は大きいことから、基板の面内におけるエッチング速度が不均一になる。

【0015】本発明に係る薄膜の除去方法によれば、前処理として前記薄膜表面の自然酸化膜を除去しておくので、この後マイクロ波プラズマ処理装置を用いたドライ処理法を行なえば、基板上に形成された多結晶シリコンや窒化ケイ素等の前記薄膜が速く、かつ面内均一性よくエッチング除去し得ることとなり、したがって基板の大口径化に対応し得ることとなる。

【0016】また、上記薄膜の除去方法において、マイクロ波発振器と、マイクロ波を伝送する導波管と、該導波管に接続された誘電体線路と、該誘電体線路に対向配置されるマイクロ波導入窓を有する反応器と、該反応器内に設けられた試料保持部とを備えたマイクロ波プラズマ処理装置を用い、前記薄膜表面の自然酸化膜を除去する場合は、所定の反応ガスを用いることにより前記自然酸化膜を速やかに除去し得ることとなる。このためこれに引き続いてガス種を変えて前記マイクロ波プラズマ処理装置を用いたドライ処理を行なえば、前記基板上に形成された多結晶シリコンや窒化ケイ素等の前記薄膜を速く、かつ面内均一性よくエッチング除去し得ることとなり、したがって基板の大口径化に対応し得ることとなる。また本来の装置特性を生かし、薄膜の選択比が高く、下地膜がダメージを受けず、素子の微細化に対応し得ることとなる。また同一装置を用いて前記自然酸化膜及び前記薄膜のエッチング除去が行なえるため、装置間の真空搬送工程が省略され、スループットが向上されることとなる。

#### 【0017】

【実施例】以下、本発明に係る薄膜の除去方法の実施例を図面に基づいて説明する。なお、実施例に用いた装置は図1に示したものと同様の装置を使用しており、構成の説明は省略する。

【0018】実施例においては、前処理としてまず試料Sを4.8%のHF（フッ化水素）水溶液中に1分間浸し、次に純水（流水）中に浸した後、リンサドライヤを用いて乾燥させ、真空保存容器内に収納することにより、基板31（図2）上に形成された多結晶シリコンや窒化ケイ素等の薄膜33表面の自然酸化膜35を除去した。

【0019】また別の実施例においては、図1に示した



装置を使用し、まず冷却水を冷却水通路 1 1 内に循環させ、次に排気口 1 7 から排気を行なって後、ガス供給管 1 8 からプラズマ生成室 1 2 内に  $O_2 / CF_4 = 60 / 240 \text{ sccm}$  の反応ガスを供給し、反応室 1 3 内の圧力を  $0.5 \text{ Torr}$  に設定した。次いで、マイクロ波発振器 2 2 を用いてマイクロ波パワー  $1.5 \text{ kW}$  でマイクロ波を発振させ、このマイクロ波を導波管 2 1、誘電体線路 2 0、マイクロ波導入窓 1 5 を介してプラズマ生成室 1 2 内に供給し、反応ガスと反応させてプラズマを生成させた。次に生成したプラズマの内、仕切り板 1 4 の孔 1 4 a を透過したラジカルを試料 S に 30 秒間当て、基板 3 1 上に形成された薄膜 3 3 表面の自然酸化膜 3 5 を除去した。

【0020】次に図 1 に示した装置を使用し、上記の方法によって自然酸化膜 3 5 を除去した試料 S を用いて、基板 3 1 上に形成された薄膜 3 3 をエッチング除去した結果について説明する。まず薄膜 3 3 が多結晶シリコンである場合について説明する。反応ガスとして  $SF_6 / O_2 / Ar = 30 / 5 / 30 \text{ sccm}$  を用い、反応室 1 3 内の圧力を  $0.15 \text{ Torr}$ 、マイクロ波パワーを  $1.5 \text{ kW}$  に設定して薄膜 3 3 のエッチングを行った。その結果、エッチング速度が  $2500 \text{ \AA} / \text{min}$ 、8 インチの基板 3 1 面内におけるエッチング速度の均一性が  $4.6\%$ 、 $SiO_2$  下地膜 3 2 に対する多結晶シリコン薄膜 3 3 の選択比が 150 以上の値を得ることができ、基板 3 1 の大口径化及び加工寸法の微細化に十分に対応できるものであった。

【0021】次に薄膜 3 3 が窒化シリコンである場合について説明する。

【0022】反応ガスとして  $SF_6 / O_2 / Ar = 15 / 15 / 20 \text{ sccm}$  を用い、反応室 1 3 内の圧力を  $0.8 \text{ Torr}$ 、マイクロ波パワーを  $1.5 \text{ kW}$  に設定して薄膜 3 3 のエッチングを行った。その結果、エッチング速度が  $2400 \text{ \AA} / \text{min}$ 、8 インチの基板 3 1 面内におけるエッチング速度の均一性が  $5.0\%$ 、 $SiO_2$  下地膜 3 2 に対する窒化シリコン薄膜 3 3 の選択比が 60 以上の値を得ることができ、基板 3 1 の大口径化及び加工寸法の微細化に十分に対応できるものであった。

【0023】これらの結果から明らかなように、本実施例に係る薄膜の除去方法では、前処理として薄膜 3 3 表面の自然酸化膜 3 5 を除去しておくので、この後マイクロ波プラズマ処理装置を用いたドライ処理を行なえば、基板 3 1 上に形成された薄膜 3 3 を速く、かつ面内均一性よくエッチング除去することができ、したがって基板 3 1 の大口径化に対応することができる。また  $SiO_2$  下地膜 3 2 に対する薄膜 3 3 の選択比を高くすることができ、かつ下地膜 3 2 にダメージを与えず、素子の微細化に対応することができる。

【0024】また、上記薄膜の除去方法において、図 1 に示したマイクロ波プラズマ処理装置を用いる場合は、

所定の反応ガスを用いることにより酸化膜に対する選択比を落とし、薄膜 3 3 表面の自然酸化膜 3 5 を速やかに除去することができる。このため、これに引き続いてガス種を変え、酸化膜に対する選択比を高めてマイクロ波プラズマ処理装置を用いたドライ処理を行なえば、基板 3 1 上に形成された薄膜 3 3 を速く、かつ面内均一性よくエッチング除去することができ、したがって基板 3 1 の大口径化に対応することができる。また下地膜 3 2 に対する薄膜 3 3 の選択比を高くすることができ、かつ下地膜 3 2 にダメージを与えず、素子の微細化に対応することができる。また同一装置を用いて自然酸化膜 3 5 及び薄膜 3 3 のエッチング除去が行なえるため、基板 3 1 の真空搬送工程を省略することができ、スループットの向上を図ることができる。

【0025】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係る薄膜の除去方法にあつては、前処理として薄膜表面の自然酸化膜を除去しておくので、この後マイクロ波プラズマ処理装置を用いたドライ処理を行なえば、基板上に形成された前記薄膜を速く、かつ面内均一性よくエッチング除去することができ、したがって前記基板の大口径化に対応することができる。また下地膜に対する薄膜の選択比を高くすることができ、かつ下地膜にダメージを与えず、素子の微細化に対応することができる。

【0026】また、上記薄膜の除去方法において、マイクロ波発振器と、マイクロ波を伝送する導波管と、前記導波管に接続された誘電体線路と、前記誘電体線路に対向配置されるマイクロ波導入窓を有する反応器と、前記反応器内に設けられた試料保持部とを備えたマイクロ波プラズマ処理装置を用いる場合は、所定の反応ガスを用いることにより自然酸化膜を速やかに除去することができる。このため、これに引き続いてガス種を変えて前記マイクロ波プラズマ処理装置を用いたドライ処理を行なえば、基板上に形成された前記薄膜を速く、かつ面内均一性よくエッチング除去することができ、したがって前記基板の大口径化に対応することができる。また前記下地膜に対する前記薄膜の選択比を高くすることができ、かつ前記下地膜にダメージを与えず、素子の微細化に対応することができる。また同一装置を用いて前記自然酸化膜及び前記薄膜のエッチング除去が行なえるため、前記基板の真空搬送工程を省略することができ、スループットの向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例に係る薄膜の除去方法に用いるマイクロ波プラズマ処理装置を示した模式的断面図である。

【図 2】LSI の代表的な素子分離技術である LOCOS のプロセスを示した概略断面図である。

【符号の説明】

1 0 反応器

- |     |          |
|-----|----------|
| 2 2 | マイクロ波発振器 |
| 3 1 | 基板       |
| 3 3 | 薄膜       |
| 3 5 | 自然酸化膜    |

【図 2】

